

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

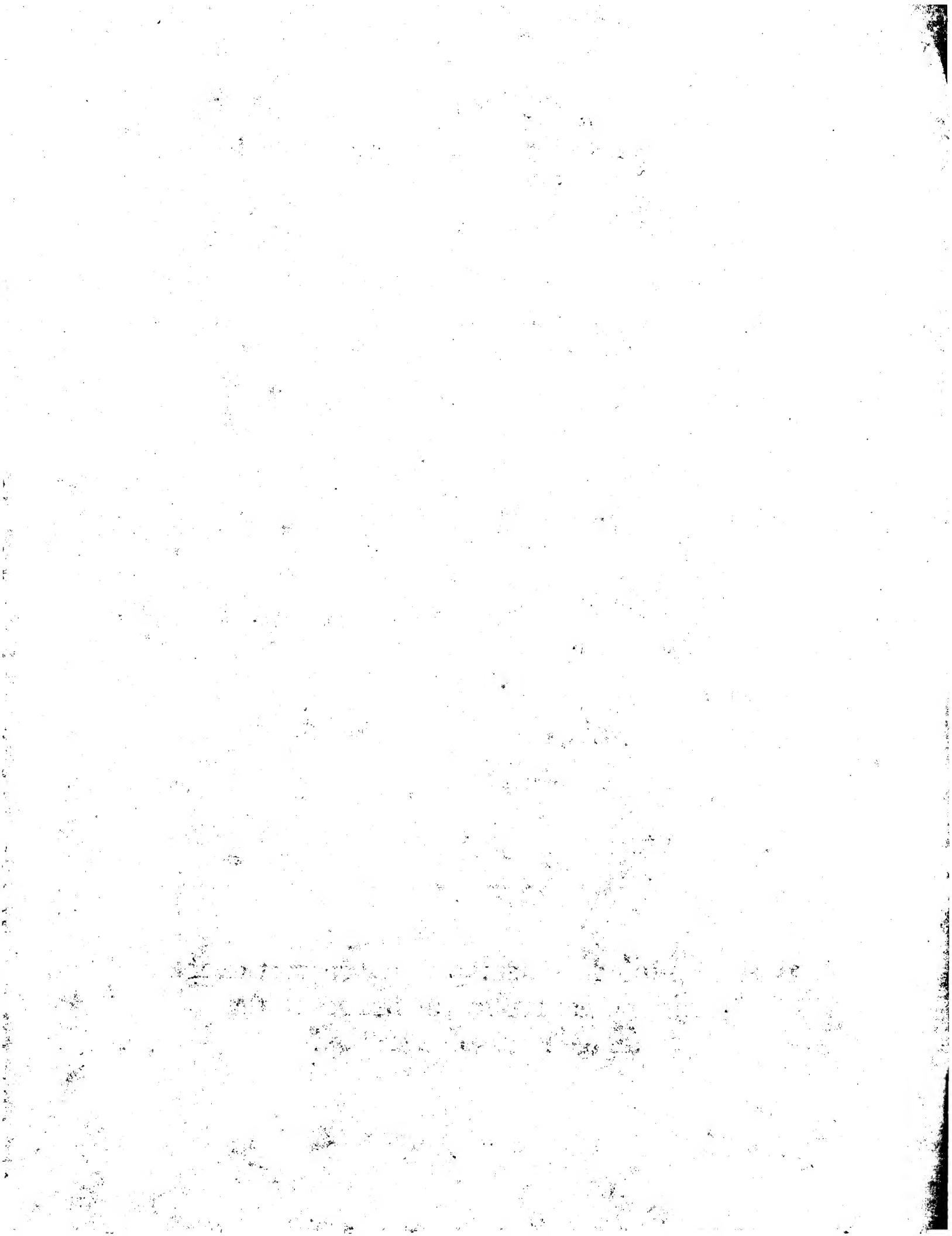
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**





(19)

(11) Publication number:

06100513

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 04256030

(51) Intl. Cl.: C07C233/09 B01J 31/08 C07C231/12

(22) Application date: 25.09.92

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 12.04.94(84) Designated contracting
states:

(71) Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(72) Inventor: KUME YASUHIRO
KANAI HITOSHI
KITA YUICHI

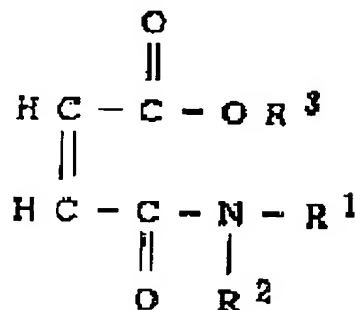
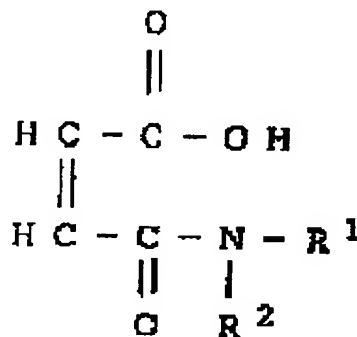
(74) Representative:

(54) PRODUCTION OF
MALEINAMIC ACID ESTER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a maleinamic acid ester simply, in high yield and in high selectivity in reacting a maleinamic acid with an alcohol in the presence of an acidic ion exchange resin by making a specific amount of water prepared as a by-product present in a system without distilling away.

CONSTITUTION: A maleinamic acid of formula I (R¹ and R² are H or ≥ 1 C organic group) is reacted with an alcohol of formula II (R³ is ≥ 1 C organic group) in the presence of an acidic ion exchange to produce a maleinamic acid ester of formula III (e.g. maleinamic acid methyl ester). The reaction is carried out in such a way that after the reaction is over, the reaction mixture is in a state wherein the content of water in the whole system is ≤ 40 wt.% based on the amount of the acidic ion exchange resin used. To be concrete, the amount of the acidic ion exchange resin is calculated so as to satisfy the



Formula IV [A is total amount (g) of water contained in the solvent; B is water content (wt.%) of the acidic ion exchange resin added; C is total weight (g) of the acidic ion exchange resin fed in a water-containing state] and the reaction is done.

$$\frac{100}{C} \times 100 \leq 40$$

IV

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

D5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-100513

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 233/09	Z	7106-4H		
B 0 1 J 31/08	X	7821-4G		
C 0 7 C 231/12				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平4-256030	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月25日	(72) 発明者	久米 康仁 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒姫路研究所内
		(72) 発明者	金井 均 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒姫路研究所内
		(72) 発明者	喜多 裕一 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒姫路研究所内

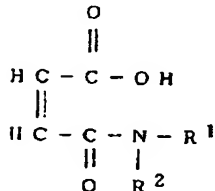
(54) 【発明の名称】 マレインアミド酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 マレインアミド酸とアルコールとから、マレインアミド酸エステルを簡便に、しかも高収率、高選択率で製造する方法を提供する。

【構成】 下記一般式 (1)

【化1】



(R¹およびR²は各々独立して水素原子または少なくとも1個の炭素原子を含む有機基を表わす。) で示されるマレインアミド酸と下記一般式 (2)

【化2】



(2)

(R³は少なくとも1個の炭素原子を含む有機基を表わす。)

す。) で示されるアルコールとを酸性イオン交換樹脂の存在下に、反応させて下記一般式 (3)

【化3】



(R¹、R²、R³は式 (1)、式 (2) と同じである。) で示されるマレインアミド酸エステルを製造する方法において、反応系で生成する水を反応系から留去することなく、反応終了後に系内全体の水分量が使用した酸性イオン交換樹脂量に対して40重量%以下の状態になるよう反応させる。

Appears that
R¹ = H or C group
No disclosure
of R¹ = COX

(2)

特開平6-100513

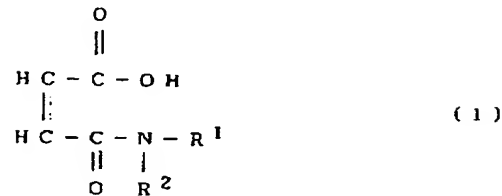
I

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)

【化1】



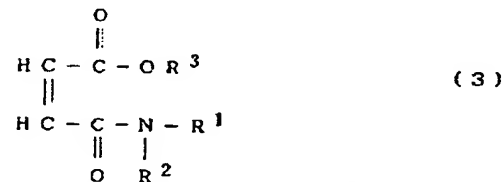
(R¹およびR²は各々独立して水素原子または少なくとも1個の炭素原子を含む有機基を表わす。)で示されるマレインアミド酸と下記一般式(2)

【化2】



(R³は少なくとも1個の炭素原子を含む有機基を表わす。)で示されるアルコールとを酸性イオン交換樹脂の存在下に、反応させて下記一般式(3)

【化3】



(R¹、R²、R³は式(1)、式(2)と同じである。)で示されるマレインアミド酸エステルを製造する方法において、反応系で生成する水を反応系から留去することなく、反応終了後に系内全体の水分量が使用した酸性イオン交換樹脂量に対して40重量%以下の状態になるよう反応させる事の特徴とするマレインアミド酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はマレインアミド酸エステルの製造方法に関する。本発明のマレインアミド酸エステルは、例えば耐熱性が要求される熱可塑性樹脂の原料として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】マレインアミド酸をアルコールと反応させてマレインアミド酸エステルを製造するに際して、硫酸や酸性イオン交換樹脂を触媒に用いる事は公知である。

【0003】例えば、特開平3-184956号公報には、N-置換マレインアミド酸とアルコールからN-置換マレインアミド酸エステルを経由してN-置換マレインアミドを製造する方法が記載されている。この方法は、触媒として硫酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等のブレンステッド酸あるいは酸性イオン交換樹

脂が使用できると記載されている。この方法は、N-置換マレインアミド酸からN-置換マレインアミド酸エステルを合成するエステル化反応の段階において、トルエン、ベンゼンなどの有機溶媒を共沸剤として生成する水を系外へ共沸除去させている方法である。しかしながら、本法によれば水や共沸剤と共にアルコールも流出し、留分を冷却、凝縮させて油水分離して水を除き、共沸剤やアルコールを回収しようとしても油層と水相とに分離せずに均一層になってしまうという問題があった。

さらに、我々が追試した結果によると、この方法ではN-置換マレインアミド酸の転化率を向上させるため反応時間を長くしても逆に選択率が低下し、収率が下がってしまうという問題があった。

【0004】このようにマレインアミド酸からアルコールを用いてエステルし、マレインアミド酸エステルを簡便に、しかも高収率で高選択的に得る方法は知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、マレインアミド酸とアルコールとからマレインアミド酸エステルを簡便に、しかも高収率、高選択率で製造する方法を提供することである。

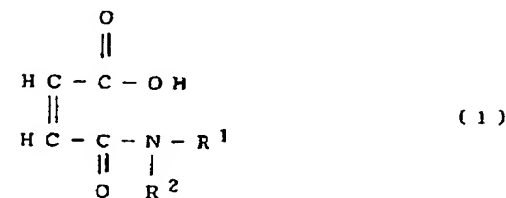
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、マレインアミド酸とアルコールとを酸性イオン交換樹脂の存在下にマレインアミド酸エステルを製造する方法について鋭意検討した結果、本発明を完成させた。

【0007】すなわち本発明は下記一般式(1)

【0008】

【化4】



(R¹およびR²は各々独立して水素原子または少なくとも1個の炭素原子を含む有機基を表わす。)で示されるマレインアミド酸と下記一般式(2)

【0010】

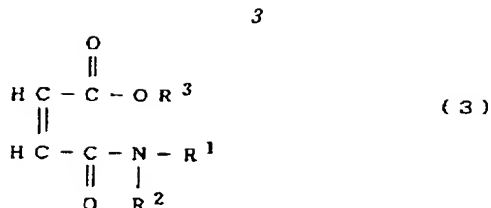
【化5】



(R³は少なくとも1個の炭素原子を含む有機基を表わす。)で示されるアルコールとを酸性イオン交換樹脂の存在下に、反応させて下記一般式(3)

【0012】

【化6】



【0013】(R¹、R²、R³は式(1)、式(2)と同じである。)で示されるマレインアミド酸エステルを製造する方法において、反応系で生成する水を反応系から留去することなく、反応終了後に系内全体の水分量が使用した酸性イオン交換樹脂量に対して40重量%以下の状態になるよう反応させる事を特徴とするマレインアミド酸エステルの製造方法である。

【0014】本発明によれば、従来の方法において反応中に共沸剤と共に反応系外へ水を留去させる際に大きな問題であった水分離の問題は全く解消され、当該物質の工業的製造プロセスは著しく合理化される。さらに、本発明の方法によれば、従来の方法に比べて簡便に高収率、高選択率でマレインアミド酸エステルが製造される。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】本発明に係る一般式(1)で示されるマレインアミド酸のR¹およびR²の具体例としては、各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラールキル基、カルバモイル基等が挙げられ、またこれらが置換基を有しているものであってもよい。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、アルコキシ基等が挙げられる。これらのマレインアミド酸はアンモニア、第一アミンまたは第二アミン類と無水マレイン酸とから公知の方法で容易に製造できる。

【0017】また、一般式(2)で示されるアルコールのR³の具体例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラールキル基等が挙げられ、またこれらが置換基を有しているものであってもよい。置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0018】これらのアルコールを例示すると、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール等の直鎖脂肪族第1級アルコール；2-エチルヘキサノール、2-メチルドデカノール、2-メチルトリデカノール等の側鎖を有する第1級アルコール；イソブタノール、2-ドデカノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール等の第2級アルコール；アリールアルコール、オレイルアルコール等の不飽和アルコール；ベンジルアルコール等が例示される。

【0019】アルコールの使用量については、出発原料

に対して少なくとも、1.0モル倍以上、好ましくは1.1モル倍以上で使用される。

【0020】本発明の方法により、原料として用いるマレインアミド酸とアルコールとの組み合わせに従って対応する一般式(3)で示されるマレインアミド酸エステルが得られる。

【0021】一般式(3)で示されるマレインアミド酸エステルを例示すると、マレインアミド酸メチルエステル、マレインアミド酸エチルエステル、マレインアミド酸プロピルエステル、マレインアミド酸イソプロピルエステル、マレインアミド酸ブチルエステル、マレインアミド酸フェニルエステル、N-メチルマレインアミド酸メチルエステル、N-メチルマレインアミド酸エチルエステル、N-メチルマレインアミド酸プロピルエステル、N-メチルマレインアミド酸イソプロピルエステル、N-メチルマレインアミド酸ブチルエステル、N-メチルマレインアミド酸フェニルエステル、N-エチルマレインアミド酸メチルエステル、N-エチルマレインアミド酸エチルエステル、N-エチルマレインアミド酸プロピルエステル、N-エチルマレインアミド酸イソプロピルエステル、N-エチルマレインアミド酸ブチルエステル、N-エチルマレインアミド酸フェニルエステル、N-プロピルマレインアミド酸メチルエステル、N-プロピルマレインアミド酸エチルエステル、N-プロピルマレインアミド酸プロピルエステル、N-プロピルマレインアミド酸イソプロピルエステル、N-プロピルマレインアミド酸ブチルエステル、N-プロピルマレインアミド酸フェニルエステル、N-ブチルマレインアミド酸メチルエステル、N-ブチルマレインアミド酸エチルエステル、N-ブチルマレインアミド酸プロピルエステル、N-ブチルマレインアミド酸イソプロピルエステル、N-ブチルマレインアミド酸ブチルエステル、N-ブチルマレインアミド酸フェニルエステル、N-イソプロピルマレインアミド酸メチルエステル、N-イソプロピルマレインアミド酸エチルエステル、N-イソプロピルマレインアミド酸プロピルエステル、N-イソプロピルマレインアミド酸イソプロピルエステル、N-イソプロピルマレインアミド酸ブチルエステル、N-イソプロピルマレインアミド酸フェニルエステル、N-フェニルマレインアミド酸メチルエステル、N-フェニルマレインアミド酸エチルエステル、N-フェニルマレインアミド酸プロピルエステル、N-フェニルマレインアミド酸イソプロピルエステル、N-フェニルマレインアミド酸ブチルエステル、N-フェニルマレインアミド酸フェニルエステル、N-シクロヘキシルマレインアミド酸メチルエステル、N-シクロヘキシルマレインアミド酸エチルエステル、N-シクロヘキシルマレインアミド酸プロピルエステル、N-シクロヘキシルマレインアミド酸イソプロピルエステル、

N-シクロヘキシル-マレインアミド酸ブチルエステル、N-シクロヘキシル-マレインアミド酸フェニルエステル、N-ヒドロキシフェニル-マレインアミド酸メチルエステル、N-ヒドロキシフェニル-マレインアミド酸エチルエステル、N-ヒドロキシフェニル-マレインアミド酸プロピルエステル、N-ヒドロキシフェニル-マレインアミド酸イソプロピルエステル、N-ヒドロキシフェニル-マレインアミド酸ブチルエステル、N-ヒドロキシフェニル-マレインアミド酸フェニルエステル、N-ヘキサノイック-マレインアミド酸メチルエステル、N-ヘキサノイック-マレインアミド酸エチルエステル、N-ヘキサノイック-マレインアミド酸プロピルエステル、N-ヘキサノイック-マレインアミド酸イソプロピルエステル、N-ヘキサノイック-マレインアミド酸ブチルエステル、N-ヘキサノイック-マレインアミド酸フェニルエステル、N-ベンジル-マレインアミド酸メチルエステル、N-ベンジル-マレインアミド酸エチルエステル、N-ベンジル-マレインアミド酸プロピルエステル、N-ベンジル-マレインアミド酸イソプロピルエステル、N-ベンジル-マレインアミド酸ブチルエステル、N-ベンジル-マレインアミド酸フェニルエステル、N、N-ジメチル-マレインアミド酸メチルエステル、N、N-ジメチル-マレインアミド酸エチルエステル、N、N-ジメチル-マレインアミド酸プロピルエステル、N、N-ジメチル-マレインアミド酸イソプロピルエステル、N、N-ジメチル-マレインアミド酸ブチルエステル、N、N-ジメチル-マレインアミド酸フェニルエステル、N、N-ジメチル-マレインアミド酸メチルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸メチルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸エチルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸プロピルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸イソプロピルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸ブチルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸フェニルエステル等が挙げられる。

*ミド酸フェニルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸メチルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸エチルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸プロピルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸イソプロピルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸ブチルエステル、N、N-ジエチル-マレインアミド酸フェニルエステル等が挙げられる。

【0022】本発明に係る触媒は、酸性イオン交換樹脂である。酸性イオン交換樹脂としては、公知のものなら何ら制限がなくスルホン酸型、カルボン酸型等が使用でき、好ましくはスルホン酸型等の強酸性イオン交換樹脂が使用される。また、ゲル型、ポーラス型のいずれも使用できる。粒度範囲については300~1180 μ の範囲のもので使用でき、架橋度についてはどのような範囲のものも使用できるが、2%~25%の架橋度のものを使用するのが最も好ましい。また、イオン交換樹脂の含水量に関しては、仕込時の水分含有量が30重量%以下、好ましくは20重量%以下の酸性イオン交換樹脂が用いられる。

【0023】本発明においては、反応終了後に系内全体の水分量が使用した酸性イオン交換樹脂量に対して40重量%以下の状態になるように反応させる。具体的には下記式を満足するように酸性イオン交換樹脂の量を計算し反応に用いれば良い。

【0024】

【数1】

$$A + \frac{BC}{100} + D \times 100 \leq 40$$

【0025】A：溶媒に含有される全水分量（g）

B：仕込酸性イオン交換樹脂の水分含有率（重量%）

C：仕込酸性イオン交換樹脂の水分を含有した状態での全重量（g）

D：マレインアミド酸エステルの収率が100モル%とした場合に生成する全水分量（g）

また、経済的条件を満足させる点から、出発原料に対して0.1~10重量倍の範囲で使用するものが好ましく、さらに0.5~5重量倍の範囲で使用するものが最も好ましい。

【0026】本発明の方法を実施するにあたり溶媒を用いても良い。原料として用いるアルコールを溶媒と兼ねて用いることが好ましい。他の溶媒としては、一般の有機溶媒を単独であるいは混合して用いることができ、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジクロロメタン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキ

サン等が例示される。

【0027】反応溶媒の使用量については、エステル化反応を円滑に行いかつ経済的条件を満足させる点から、出発原料の1~50倍量（容量）の範囲で使用するものが好ましく、さらに2~20倍量（容量）の範囲で使用するものが最も好ましい。

【0028】本発明の方法に従えば、一般式（1）で示されるマレインアミド酸、一般式（2）で示されるアルコールおよび酸性イオン交換樹脂を必要により適当な溶媒と共に混合し、0℃~150℃、好ましくは5℃~130℃、さらに好ましくは10℃~100℃の範囲内の温度で1~18時間反応することで目的とする前記一般式（3）で示されるマレインアミド酸エステルが高収率かつ高選択率で得られる。反応終了後、触媒を分離し、反応液を蒸留する等して目的とするマレインアミド酸エステルを単離することができる。単離する操作においては触媒が存在しないので逆反応により生成したマレインアミド酸エステルが元のマレインアミド酸とアルコールに戻ることなく行える。

【0029】当該方法において、反応系へ加えられるマ

レインアミド酸、アルコール、溶媒、酸性イオン交換樹脂の順序は特に制限はないが、反応を円滑に進めるためには反応系の良好な撹拌が不可欠であるために、溶媒が最初に加えられ、その後酸性イオン交換樹脂が加えられ、さらにアルコール、マレインアミド酸が加えられることが好ましい。

【0030】なお、マレインアミド酸は連続的に加えてもよいし、回分式、半回分式に加えてもよい。また、とくに好ましい実施形態においては、原料であるマレインアミド酸製造時に用いられた溶媒と該反応に用いられる溶媒とが同一であるように、溶媒の種類が選ばれる。反応終了後、反応液と触媒とを分離するが、方法としてはろ過、デカンテーション、遠心分離法など公知の固液分離技術をいずれも使うことができる。さらに、分離した触媒の酸性イオン交換樹脂は、繰り返し使用が可能である。

【0031】このようにして製造された前記一般式(3)で示されるマレインアミド酸エステルは、分子中に二重結合を含む重合性モノマーであり、例えばラジカル重合によって、単独あるいは共重合させることにより耐熱性熱可塑性樹脂が得られる。以上説明したように、本発明によって前記一般式(3)で示されるマレインアミド酸エステルが前記一般式(1)で示されるマレインアミド酸を出発原料とし、強酸性イオン交換樹脂を触媒として容易に高収率かつ高選択率で得られる。

【0032】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に説明する。

【0033】(実施例1) 温度計および撹拌機を備えたフラスコにメタノール920g(水分含有率0.1重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱化成製、DIAION-PK216、水分含有率10重量%)を65.0g仕込み、これを撹拌しながらマレインアミド酸115gを添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を40℃とした。この温度で2時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反応液と触媒とを分離した。ひき続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去することにより淡黄色液体127g得られた。これを核磁気共鳴(NMR)を用いて分析したところ、純度98重量%のマレインアミド酸メチルエステルであることがわかった。このときのマレインアミド酸メチルエステルの収率は96.5モル%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は25.3gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して38.9重量%であった。

【0034】(実施例2) 温度計および撹拌機を備えたフラスコにメタノール920g(水分含有率0.1重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱化成製、DIAION-SK102、水分含有率1重量%)を50.0g仕込み、これを撹拌しながらマレインアミド酸115g

を添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を40℃とした。この温度で2時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反応液と触媒とを分離した。ひき続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去することにより淡黄色液体128g得られた。これを核磁気共鳴(NMR)を用いて分析したところ、純度99重量%のマレインアミド酸メチルエステルであることがわかった。このときのマレインアミド酸メチルエステルの収率は98.2モル%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は19.4gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して38.8重量%であった。

【0035】(実施例3) 温度計および撹拌機を備えたフラスコにメタノール920g(水分含有率0.1重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱化成製、DIAION-SK106、水分含有率20重量%)を100.0g仕込み、これを撹拌しながらN-フェニルマレインアミド酸191gを添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を50℃とした。この温度で2時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反応液と触媒とを分離した。ひき続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去することにより淡黄白色固体200g得られた。これを核磁気共鳴(NMR)を用いて分析したところ、純度98重量%のN-フェニルマレインアミド酸メチルエステルであることがわかった。このときのN-フェニルマレインアミド酸メチルエステルの収率は95.6モル%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は38.6gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して38.6重量%であった。

【0036】(実施例4) 温度計および撹拌機を備えたフラスコにメタノール2290g(水分含有率0.1重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱化成製、DIAION-PK228、水分含有率10重量%)を120g仕込み、これを撹拌しながらN-ヘキサノイックマレインアミド酸229gを添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を50℃とした。この温度で10時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反応液と触媒とを分離した。ひき続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去することにより白色固体239g得られた。これを核磁気共鳴(NMR)を用いて分析したところ、純度98重量%のN-ヘキサノイックマレインアミド酸メチルエステルであることがわかった。このときのN-ヘキサノイックマレインアミド酸メチルエステルの収率は96.3モル%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は32.0gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して26.7重量%であった。

【0037】(実施例5) 温度計および撹拌機を備えたフラスコにエタノール1380g(水分含有率0.1重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱

化成製、DIAION-PK216、水分含有率10重量%)を115g仕込み、これを攪拌しながらマレインアミド酸115gを添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を50℃とした。この温度で30時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反応液と触媒とを分離した。ひき続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去することにより淡黄色液体142g得られた。これを核磁気共鳴(NMR)を用いて分析したところ、純度99重量%のマレインアミド酸エチルエステルであることがわかった。このときのマレインアミド酸エチルエステルの収率は98.3モル%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は30.5gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して26.5重量%であった。

【0038】(実施例6) 温度計および攪拌機を備えたフラスコにイソブチルアルコール1725g(水分含有率0.1重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱化成製、DIAION-PK216、水分含有率10重量%)を68.0g仕込み、これを攪拌しながらマレインアミド酸115gを添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を80℃とした。この温度で27時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反応液と触媒とを分離した。ひき続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去することにより淡黄色液体160g得られた。これを核磁気共鳴(NMR)を用いて分析したところ、純度99重量%のマレインアミド酸イソブチルエステルであることがわかった。このときのマレインアミド酸イソブチルエステルの収率は92.4モル%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は26.0gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して38.2重量%であった。

【0039】(実施例7) 温度計および攪拌機を備えたフラスコにメタノール160g(水分含有率0.1重量%)、トルエン230g(水分含有率0.01重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱化成製、DIAION-PK212、水分含有率20重量%)を100.0g仕込み、これを攪拌しながらマレインアミド酸115gを添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を60℃とした。この温度で10時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反応液と触媒とを分離した。ひき続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去することにより淡黄色液体123g得られた。これを核磁気共鳴(NMR)を用いて分析したところ、純度99重量%のマレインアミド酸メチルエステルであることがわかった。このときのマレインアミド酸メチルエステルの収率は94.3モル%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は38.0gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して38.0重量%であった。

【0040】(比較例1) 温度計および攪拌機を備えた

フラスコにメタノール920g(水分含有率0.1重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱化成製、DIAION-PK216、水分含有率40重量%)を65.0g仕込み、これを攪拌しながらマレインアミド酸115gを添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を40℃とした。この温度で2時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反応液と触媒とを分離した。ひき続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去した。ろ液からは淡黄色液体135gが得られた。NMRで分析したところ純度20%のマレインアミド酸メチルエステルであることがわかった。また、副生成物としてモノメチルマレイン酸のアンモニウム塩およびジメチルマレイン酸エステルが検出された。これによりマレインアミド酸メチルエステルの収率は21.0%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は44.8gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して68.9重量%であった。

【0041】(比較例2) 温度計および攪拌機を備えたフラスコにメタノール920g(水分含有率10重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱化成製、DIAION-PK220、水分含有率1重量%)を200.0g仕込み、これを攪拌しながらマレインアミド酸115gを添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を40℃とした。この温度で2時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反応液と触媒とを分離した。ひき続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去した。ろ液からは淡黄色液体155gが得られた。NMRで分析したところ、純度10%のマレインアミド酸メチルエステルであることがわかった。また、副生成物としてモノメチルマレイン酸のアンモニウム塩およびジメチルマレイン酸エステルが検出された。このときのマレインアミド酸メチルエステルの収率は12.0%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は112.0gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して56.0重量%であった。

【0042】(比較例3) 温度計および攪拌機を備えたフラスコにメタノール920g(水分含有率0.1重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱化成製、DIAION-PK216、水分含有率40重量%)を100.0g仕込み、これを攪拌しながらN-フェニルマレインアミド酸191gを添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を50℃とした。この温度で2時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反応液と触媒とを分離した。ひき続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去した。ろ液からは205.0gの白色固体が得られた。NMRで分析したところ純度42%のマレインアミド酸N-フェニルエステルであることがわかった。また、副生成物としてモノメチルマレイン酸のアニリン塩およびジメチルマレイン酸エステルが検出された。このときのマレインアミド酸

N-フェニルエステルの収率は42.0%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は58.8gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して58.8重量%であった。

【0043】(比較例4) 温度計および攪拌機を備えたフラスコにメタノール160g(水分含有率10重量%)、トルエン230g(水分含有率0.01重量%)、触媒として強酸性イオン交換樹脂-H型(三菱化成製、DIAION-PK208、水分含有率20重量%)を50.0g仕込み、これを攪拌しながらマレインアミド酸115gを添加してスラリー状とした後、フラスコの温度を60℃とした。この温度で10時間反応させたところ、溶液は完全に透明となった。反応終了後、ろ過を行い反

応液と触媒とを分離した。引き続き、ろ液から減圧下において溶媒を留去した。ろ液からは淡黄色液体143gが得られた。NMRで分析したところ純度32%のマレインアミド酸メチルエステルであることがわかった。また、副生成物としてモノメチルマレイン酸のアモニウム塩およびジメチルマレイン酸エステルが検出された。このときのマレインアミド酸メチルエステルの収率は35.5%であった。また、反応終了後の系内全体の水分量は44.0gであり、使用したイオン交換樹脂量に対して88.0重量%であった。

【0044】

【表1】

	原 料	イオン交換樹脂	温度 (℃)	時間 (hr)	反応終了後の 系内全体の水分量 (仕込時のイオン交 換樹脂に対する重 量%)	エステルの収率 (モル%)
	マレインアミド酸	アルコール				
実施例1	マレインアミド酸	メタノール	40	2	38.9	96.5
実施例2	↑	↑	↑	↑	38.8	98.2
実施例3	N-フェニルマ レインアミド酸	↑	50	↑	38.6	95.6
実施例4	N-ヘキサノイック マレインアミド酸	↑	↑	10	26.7	96.3
実施例5	マレインアミド酸	エタノール	↑	30	26.5	98.3
実施例6	↑	イソプロパ ルアルコール	80	27	38.2	92.4
実施例7	↑	メタノール	60	10	38.0	94.3
比較例1	マレインアミド酸	メタノール	40	2	68.9	21.0
比較例2	↑	↑	↑	↑	56.0	12.0
比較例3	N-フェニルマ レインアミド酸	↑	50	↑	58.8	42.0
比較例4	マレインアミド酸	↑	60	10	88.0	35.5

PRODUCTION OF MALEINAMIC ACID ESTER

Patent Number: JP6100513
Publication date: 1994-04-12
Inventor(s): KUME YASUHITO; others: 02
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6100513
Application JP19920256030 19920925
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C233/09; B01J31/08;
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a maleinamic acid ester simply, in high yield and in high selectivity in reacting a maleinamic acid with an alcohol in the presence of an acidic ion exchange resin by making a specific amount of water prepared as a by-product present in a system without distilling away.

CONSTITUTION: A maleinamic acid of formula I ($R_{<1>}$ and $R_{<2>}$ are H or ≥ 1 C organic group) is reacted with an alcohol of formula II ($R_{<3>}$ is ≥ 1 C organic group) in the presence of an acidic ion exchange to produce a maleinamic acid ester of formula III (e.g. maleinamic acid methyl ester). The reaction is carried out in such a way that after the reaction is over, the reaction mixture is in a state wherein the content of water in the whole system is ≤ 40 wt.% based on the amount of the acidic ion exchange resin used. To be concrete, the amount of the acidic ion exchange resin is calculated so as to satisfy the formula IV [A is total amount (g) of water contained in the solvent; B is water content (wt.%) of the acidic ion exchange resin added; C is total weight (g) of the acidic ion exchange resin fed in a water-containing state] and the reaction is done.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

